

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re Application of: Chen-Yang et al.

Group Art Unit: Unassigned

Serial No.: Unassigned

Examiner: Unassigned

Filed: March 3, 2004

Docket No. 250325-1010

For: **Mesporous Silica/Fluorinated Polymer Composite Material**

CLAIM OF PRIORITY TO AND
SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF REPUBLIC OF CHINA APPLICATION
PURSUANT TO 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

In regard to the above-identified pending patent application and in accordance with 35 U.S.C. §119, Applicants hereby claim priority to and the benefit of the filing date of Republic of China patent application entitled, "Mesporous Silica/Fluorinated Polymer Composite Material", filed December 4, 2003, and assigned serial number 92134139. Further pursuant to 35 U.S.C. §119, enclosed is a certified copy of the Republic of China patent application

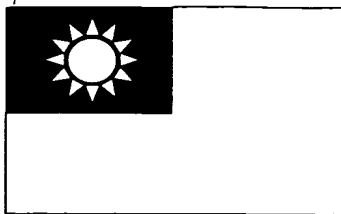
Respectfully Submitted,

**THOMAS, KAYDEN, HORSTEMEYER
& RISLEY, L.L.P.**

By:


Daniel R. McClure, Reg. No. 38,962

100 Galleria Parkway, Suite 1750
Atlanta, Georgia 30339
770-933-9500



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請 日：西元 2003 年 12 月 04 日
Application Date

申請 案 號：092134139
Application No.

申請 人：中原大學
Applicant(s)

局 長

Director General

蔡 練 生

發文日期：西元 2004 年 2 月 6 日
Issue Date

發文字號：09320112500
Serial No.

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料
	英文	Mesoporous silica/fluorinated polymer composite material
二、 發明人 (共3人)	姓名 (中文)	1. 陳玉惠 2. 陳志瑋 3. 吳耀祖
	姓名 (英文)	1. Yui Whei Chen Yang 2. Chih Wei Chen 3. Yao Zu Wu
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW 3. 中華民國 TW
	住居所 (中文)	1. 新竹市光復路2段清華大學西院60號6樓 2. 台北縣三峽鎮永館里15鄰和平街29巷5弄5號 3. 台南縣北區文成里16鄰文賢路242巷17號
	住居所 (英文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 中原大學
	名稱或 姓名 (英文)	1. CHUNG YUAN CHRISTIAN UNIVERSITY
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 TW
	住居所 (營業所) (中文)	1. 桃園縣中壢市普忠里普仁22號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 熊慎幹
	代表人 (英文)	1. Stephen S. K. HSIUNG



四、中文發明摘要 (發明名稱：中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料)

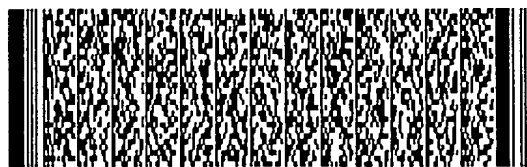
本發明有關一種中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其包括10至70重量份之孔徑為0.1至50nm之經疏水性改質之中孔性二氧化矽及30至90重量份之氟系聚合物，具有低介電常數、低消散係數、及低熱膨脹係數。以及有關一種中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其包含可使複合材料達 $Dk < 4$ 、 $Df < 0.04$ 及 $CTE < 60 \text{ ppm}$ 性質之含量比率之孔徑為0.1至50nm之經疏水性改質之中孔性二氧化矽及氟系聚合物。本發明之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料適合做為電子用材料，例如印刷電路板或高頻基板。

伍、(一)、本案代表圖為：第____5c____圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無。

六、英文發明摘要 (發明名稱：Mesoporous silica/fluorinated polymer composite material)

A mesoporous silica/fluorinated polymer composite material, which comprises 10 to 70 parts by weight of hydrophobic modified mesoporous silica with a pore size of 0.1 to 50nm and 30 to 90 parts by weight of a fluorinated polymer, and a mesoporous silica/fluorinated polymer composite material, which comprises hydrophobic modified mesoporous silica with a pore size of 0.1 to 50nm



四、中文發明摘要 (發明名稱：中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料)

六、英文發明摘要 (發明名稱：Mesoporous silica/fluorinated polymer composite material)

and a fluorinated polymer in a ratio of amount to give the composite material having $Dk < 4$, $Df < 0.04$, and $CTE < 60\text{ppm}$. The composite material has a low dielectric constant, a low dissipation factor, and a low coefficient of thermal expansion, and is suitable used in printed circuit boards or substrates in high frequency application.



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優

無

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得,不須寄存。



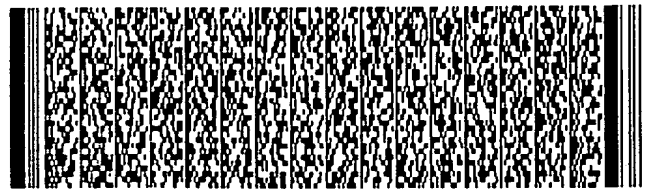
五、發明說明 (1)

【發明所屬之技術領域】

本發明有關一種中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，詳言之，本發明之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，含有表面經疏水性改質之中孔性二氧化矽分散於氟系聚合物中，具有低介電常數、低消散係數、及低熱膨脹係數，非常適合做為電子用基材，例如印刷電路板或高頻基板。

【先前技術】

隨著高速寬頻時代來臨，電子產品朝向輕薄短小、高速、多功能整合的趨勢演進，造成目前使用印刷電路板之電氣性質面臨嚴重考驗。例如，在高頻化的高速運算處理中，運算頻率約在數百MHz到幾個GHz。而在高頻化的高速通訊如影像和聲音的同步傳輸中，使用頻率的需求可高達30GHz。在Japan Jisso Technology Road Map, 1999, EIAJ中亦說明，在西元2010年時，對於Dk（介電常數(dielectric constant)）的要求在1.0至4.7之間，Df（消散係數(dissipation factor)）在0.01至0.15之間，而CTE（熱膨脹係數(coefficient of thermal expansion)）則在3至60 ppm/°C (10^{-6})左右。Dk和Df分別與訊號傳輸速度和傳輸品質有關，在高頻化應用上，其值越小越好。而基板材質和電子元件金屬層之間的CTE值儘量一致，若差異過大，會導致在不同的使用溫度下，因為不同的熱膨脹率而使層間剝離。目前較多採用的高頻電路板基材是氟系高頻



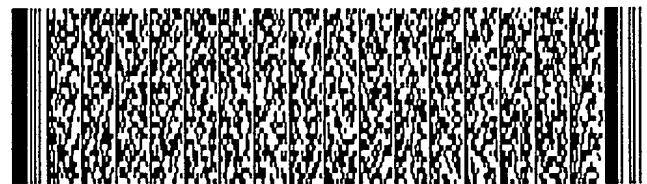
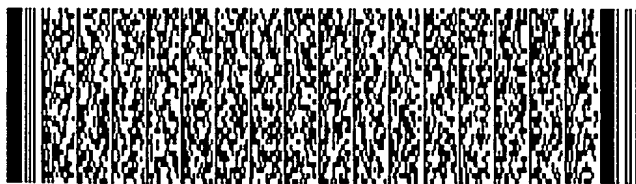
五、發明說明 (2)

基板，例如聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene (PTFE))基板，雖然有較低之Dk (約2.0)和Df (約0.0004)值，但其CTE卻較大(約140 ppm/°C)，所以有的技術是利用添加較低CTE值之填料(filler)以降低其CTE值。

有利用二氧化矽做為填料來調整PTFE基板之CTE值者，但二氧化矽極性較大，容易吸附水，所以外層須再塗覆一層疏水性矽烷，且為使基板的CTE值接近銅箔，所需加入之二氧化矽量約在60 重量百分比左右，但因為二氧化矽的Dk值較高(Dk約為4)，會使基板之Dk值相對提高(2.7至2.8左右)，而降低其應用之價值。

例如，美國專利第4,849,284號揭示一種基板材料，係在PTFE裡加入二氧化矽做為填料來降低CTE值，如填料含量在63 與71 重量百分比之間，則Dk在2.64與2.83之間，及Df在0.0022與0.0064之間。若填料塗覆矽烷(silane)時，Dk則在2.76與2.91之間，及Df在0.0016與0.0034之間，其CTE則都介於6與23 ppm/°C之間。在兼顧Df與CTE值之情形下，此專利所得之基板材料之Dk均大於2，且其並未提到使用具有中孔洞(mesoporous)的二氧化矽。

又例如，美國專利第5,149,590號揭示一種基板材料，除了使用二氧化矽和矽烷外，又加了微纖維(microfiber)來增加蝕刻製程後的尺寸穩定性，使用63至71重量百分比之填料含量，所獲得之Dk、Df和CTE分別為2.64至2.91、0.0016至0.0046和6至23 ppm/°C。在兼顧Df與CTE值之情形下，此專利所得之基板材料之Dk亦均大於



五、發明說明 (3)

2，且其亦未提到使用具有中孔洞的二氧化矽。

【發明內容】

因此，本發明之目的是提供一種中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其 $Dk < 4$ 、 $Df < 0.04$ 及 $CTE < 60\text{ppm}$ ，可適用於印刷電路板，尤其是做為高頻基板。

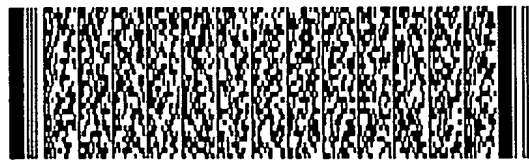
本發明之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，包括10至70重量份之孔徑為0.1至50nm之經疏水性改質之中孔性二氧化矽，及30至90重量份之氟系聚合物。

本發明之另一中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，包括可使該複合材料達 $Dk < 4$ 、 $Df < 0.04$ 及 $CTE < 60\text{ppm}$ 之性質之含量比率之孔徑為0.1至50nm之經疏水性改質之中孔性二氧化矽及氟系聚合物。

本發明之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料之 Dk 與 Df 值充分的小，適用於電子產品輕薄短小及高頻化之需求，且 CTE 值可視金屬箔材料之 CTE 值而適當調整，不會有因基板與金屬箔之 CTE 值差異過大而在使用溫度升降時發生剝離之問題。

【實施方式】

本發明之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，包括任何可達以上性質之比率，較佳約10至70重量份，更佳為20至60重量份，及最佳為30至50重量份之孔徑為約0.1至50nm之經疏水性改質之中孔性二氧化矽，及較佳約30至



五、發明說明 (4)

90 重量份，更佳為40至50重量份，及最佳為50至70重量份之氟系聚合物。

本發明所使用之經疏水性改質之中孔性二氧化矽為具有孔洞大小在約2至50nm之間(稱為中孔洞)之二氧化矽顆粒，經疏水性改質而成，改質後仍具有孔洞大小在約0.1至50nm之範圍內，孔洞形狀不限，例如有六角形或方形，孔洞排列方式可為規則排列或不規則排列。經疏水性改質之中孔性二氧化矽可為不規則形狀、顆粒狀、或纖維狀。粒徑大小為0.3 μm 到100 μm 之間，或其他粒徑尺寸，但可獲得本發明所欲之性質者。

上述中孔性二氧化矽包括經由市場購得或經由製備而得。製備方法可參考Microporous and Mesoporous materials, 48, 2001, 第127至137頁所述之步驟。亦可利用不同類型之界面活性劑(陽離子型、陰離子型和非離子型界面活性劑及兩性界面活性劑)當模板和製備二氧化矽之材料來源(silica source)(例如，四乙氧基矽烷、四甲基矽烷、甲基三乙基矽烷等等)於共溶劑中作用後，再將做為模板的界面活性劑移除，而獲得一具有中孔洞之二氧化矽。

為有效降低物質的吸水率、介電常數(Dk)和消散係數(Df)，須將此中孔洞物質表面改質，以獲得一疏水性之表面。此改質可為化學或物理方式。

化學方式可為例如使疏水性改質劑與中孔性二氧化矽表面產生鍵結而接枝於其上，達到改質之目的。所指中孔



五、發明說明 (5)

性二氧化矽表面包括外表面及在孔洞內之表面。所使用之疏水性改質劑，包含任何可與中孔性二氧化矽反應之疏水性化合物，尤其以具有可與二氧化矽表面之 SiOH 基反應鍵結之官能基及疏水性分子部分(molecular moiety)者，可舉例有：矽烷類、鹵化矽烷類、鹵烷類、及其類似者。矽烷類可舉例有：具有1至3個相同或不同烷基之矽烷、具有1至5個相同或不同烷基之二矽烷、具有1至8個相同或不同烷基之三矽烷、具有1至8個相同或不同烷基之三矽烷等等。鹵化矽烷類可舉例有：具有1至3個相同或不同之烷基之鹵化矽烷、具有1至5個相同或不同之烷基之鹵化二矽烷、具有1至8個相同或不同之烷基之鹵化三矽烷，其中各烷基可為經取代或未經取代之脂族或芳香族烷基，較佳具有1至10個碳原子，例如：TMCS (三甲基氯矽烷(trimethylchlorosilane))、異丙基二甲基氯矽烷(isopropyldimethylchlorosilane)、苯基二甲基氯矽烷(phenyldimethylchlorosilane)、第三丁基二甲基氯矽烷(t-butyldimethylchlorosilane)、3,3,3-三氟丙基三氯矽烷(3,3,3-trifluoropropyltrichlorosilane)、3,3,3-三氟丙基二甲基氯矽烷(3,3,3-trifluoropropyldimethylchlorosilane)。鹵烷類可舉例有：碳數為一個或一個以上之鹵烷類，例如：氯甲烷、溴甲烷、氯乙烷、溴乙烷、碘乙烷、碘丙烷、碘異丙烷等。

物理方式可為例如將疏水性改質劑塗覆在中孔性二氧化矽表面。可使用之疏水性改質劑為矽烷類及鹵化矽烷



五、發明說明 (6)

類。其中，矽烷類可為例如對氯甲基苯基三甲氧基矽烷、胺基乙基胺基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、胺基乙基胺基丙基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷(3,3,3-trifluoropropyltrimethoxysilane)或其混合

物，較佳為胺基乙基胺基三甲氧基矽烷、胺基乙基胺基丙基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、及3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷，更佳為苯基三甲氧基矽烷及3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷。鹵化矽烷類可為例如3,3,3-三氟丙基三氯矽烷、3,3,3-三氟丙基二甲基氯矽烷、及其類似者。

本發明所使用之氟系聚合物可舉例為聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、氟化單體之共聚物(例如氟丙烯、六氟丙烯、及全氟烷基乙烯醚之共聚物)、四氟乙烯六氟丙烯共聚物、烷氧基氟乙烯共聚物(alkoxy fluoroethylene copolymer)、乙烯四氟乙烯共聚物(ethylene tetrafluoroethylene copolymer)、或其組合，較佳為四氟乙烯六氟丙烯共聚物、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯，及更佳為聚四氟乙烯、聚六氟丙烯。

本發明之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料係藉由將表面經疏水性改質之中孔性二氧化矽做為填料而分散於氟系聚合物中而獲得。可參考美國專利第4,335,180號中所述之方法製得，將其併入本文以供參考。

空氣之Dk值為1，在所欲基板之介電常數1.0至4.7之範圍內，對製品之介電常數沒有不良影響，反而較先前技術所得者為低。在本發明之中孔性二氧化矽/氟系聚合物



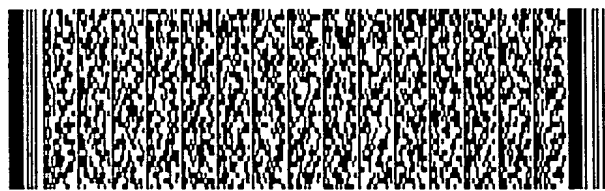
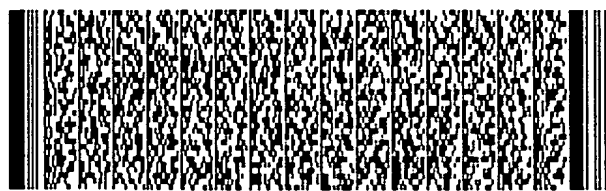
五、發明說明 (7)

複合材料孔洞中之空氣會在此複合材料熱膨脹過程中扮演緩衝的介質，因此可降低複合材料之熱膨脹係數。同時，利用疏水性之中孔性物質做為填料，更可降低填料之使用量，可製得較輕質之電子用基板。與先前技術比較之，本發明在降低複合材料之熱膨脹係數之同時，尚能夠維持或降低介電常數，而消散係數僅有極微之增加。

本發明之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，可具有5至120，更佳為5至60之熱膨脹係數；1.4至4，更佳為1.4至1.8之介電常數；及0.0008至0.04，更佳為0.0008至0.005之消散係數。非常適於電路板基板之使用，尤其是高頻電路板基板。

複合材料的熱膨脹係數可在Thermal Mechanical Analyzer (TMA)(Seiko Instrument 公司之TMA SS120)上使用膨脹探針進行。將樣品以加熱速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 加熱至溫度 250°C ，取熱膨脹對溫度作圖，自斜率決定熱膨脹係數。複合材料的Dk與Df可使用交流阻抗(AC impedance)技術於Agilent E4991A阻抗分析儀上以1 GHz的頻率進行測量。

本發明所使用之中孔性二氧化矽量，可因應要在基板上安置之金屬箔或導線材質(例如，銅、或銅合金等)而調整，使整體中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料之CTE值與導線材質接近，而解決先前技術因熱膨脹差異過大導致導線與基板剝離之情形。一般而言，所含之中孔性二氧化矽量越多，所得之基板CTE值越低。



五、發明說明 (8)

本發明之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料可更進一步含有微纖維(microfiber)等無機材料?亦可增加其在加熱過程中的熱穩定性。

為了讓本發明之上述和其他目的、特徵及優點能更明顯易懂，茲以下述比較例和實施例詳細說明本發明，惟本發明之範圍並不限於該些實施例。

【實例】

製備例 製造經疏水性改質之中孔性二氧化矽

將CTMABr (溴化十六基三甲基銨 (cetyl-trimethyl-ammonium bromide)) 在攪拌下完全溶解於NH₄OH水溶液中。在攪拌下，將TEOS (四乙氧基矽烷) 添加至上述溶液。各試劑之莫耳比為CTMABr : TEOS : NH₄OH : H₂O = 1.0 : 4.5 : 53.8 : 624.0。將所得溶液在90℃下加熱24小時。將含有懸浮粉末之溶液過濾、用大量去離子水洗滌。將所獲得之粉末(在此稱為MCM-41)在550℃下空氣中煅燒6小時以移除模板。將製得之MCM-41顆粒分散於含有TMCS (三甲基氯矽烷(trimethylchlorosilane)) / HMDS (六甲基二矽胺烷(hexamethyldisilazane)) (莫耳比1 : 1) 之去水甲苯溶液中，於60℃下迴流48小時。將溶劑濾除，以乾燥甲苯連續洗滌，於烘箱80℃下乾燥2小時，獲得矽烷化之二氧化矽，即，經疏水性改質之中孔性二氧化矽。測試改質前及改質後之中孔性二氧化矽顆粒之平面間距(d(100))、比表面積(BET法)(S_{BET})、孔隙體積、孔徑、孔洞距離(A₀)、及孔壁厚度，如表1所示，以及測試FTIR光



五、發明說明 (9)

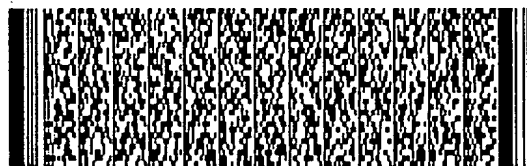
譜、XRD、氮氣吸脫附及BJH孔洞分佈(分別如第1、2、3a及3b圖所示)。

表 1

	d(100) (Å)	S _{BTE} (m ² /g)	孔隙體積 (cm ³ /g)	孔徑 (Å)	A ₀ (Å)	孔壁厚度 (Å)
經煅燒	40.3	924.0	0.8	27.0	46.5	19.5
經煅燒及 改質	42.2	793.6	0.4	19.2	48.7	29.5

第1圖顯示FTIR光譜，(a)顯示經煅燒但未改質之中孔性二氧化矽顆粒具有特性峰的位置在 1100cm^{-1} 、 800cm^{-1} 及 460cm^{-1} ，代表Si-O之振動(vibration)， 960cm^{-1} 為Si-OH(矽烷醇)， 1640cm^{-1} 和 3400cm^{-1} 則為吸附於其上之 H_2O 。因為SiOH的極性較大，會藉由氫鍵的方式吸附大量的 H_2O ，又因為水的Dk值較大，會導致基板的Dk值提升甚至成為電路間之缺陷。(b)顯示經煅燒並改質之中孔性二氧化矽顆粒在 3400cm^{-1} 的-OH吸收峰已明顯降低，而 847cm^{-1} 和 2970cm^{-1} 則分別為Si- CH_3 和 CH_3 的吸收峰，顯示疏水之 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基已有效接枝於顆粒表面。

第2圖顯示三個階段：未經煅燒(曲線a)、經煅燒(曲線b)及改質後(曲線c)之中孔性二氧化矽顆粒(MCM-41)的X



五、發明說明 (10)

光繞射圖(XRD)，用來判斷孔洞排列之結構，在第2圖中可看到除了 2θ 的位置(position)和強度(intensity)有些微變化外其光譜的結構相當類似，說明改質後之孔洞結構依舊存在。

第3a圖顯示改質前與後之中孔性二氧化矽顆粒之氮氣吸脫附及第3b圖為其BJH孔洞分佈圖，所得到的數據示於表1。其吸脫附曲線為一第四型吸附等溫線(type IV isotherm)，且改質後的中孔性二氧化矽粒子毛細管凝結的位置向左遷移，顯示孔洞結構些微減小但依舊存在。

第4a及4b圖為改質後之中孔性二氧化矽顆粒之穿透式電子顯微圖(TEM)，分別為放大30萬及20萬倍，亦可清楚觀察到六角形中孔之結構。

實施例

將如製備例1所製得之經改質之MCM-41，加入PTFE乳液(其係四氟乙烯單體在全氟烷羧酸鹽乳化劑(perfluoroalkane carboxy salt emulsifying agent)存在下，乳液聚合所得之物)中，以MCM-41之重量占MCM-41與PTFE之總重量分別為0% (做為比較)、10%、20%、30%、40%、及50%之比率，分別形成均勻混合物。凝聚後瀝去溶劑(水)，於烘箱130℃下乾燥2小時以移除溶劑。製得本發明之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料。

將所得之材料藉由軋延形成所欲形狀及在烘箱340℃下燒結5小時，形成基板。將此基板切割成適當尺寸供測試，獲得如表2之數據。所得之未添加二氧化矽之基板截



五、發明說明 (11)

面之掃描式電子顯微圖(SEM) (10000倍, 30000倍) 分別如第5a及5b圖所示, 及其中MCM-41占30重量%之基板截面之掃描式電子顯微圖(10000倍, 30000倍)分別如第5c及5d圖所示。在第5c及5d圖中, 可清楚看到二氧化矽顆粒分佈於氟系聚合物中。

表 2

	純 PTFE	10% MCM-41	20% MCM-41	30% MCM-41	40% MCM-41	50% MCM-41
Dk(1GHz)	2.05	2.02	2.06	1.94	1.70	1.85
Df(1GHz)	0.0007	0.0008	0.0011	0.0049	0.0041	0.0092
CTE _z (ppm/°C)	147.8	118.2	85.1	62.2	11.8	NA

由表2可知未添加填料之PTFE基板的CTE_z(z表示在垂直方向)為147.8 ppm/°C, 而隨著填料(即本發明使用之經疏水性改質中孔性二氧化矽)的添加可有效降低其CTE值, 在40重量百分比的填料添加量時, CTE可降低至11.8 ppm/°C, 說明其中孔之特性可在熱膨脹的過程中扮演緩衝之角色。



五、發明說明 (12)

填料的含量和Dk、Df的關係亦歸納於表2中，PTFE基板的Dk和Df分別為2.05和0.0007，而PTFE是目前所知無孔洞物質中Dk和Df最低之材料。對PCB而言，較低之Dk值可有效降低傳輸延遲(propagation delay)和串音(cross-talk)現象，此在本發明中可藉由填料的添加而有效降低Dk值到1.70，而解決此等問題。較低之Df則能降低昇起期(rise time degradation)，對於高頻基板而言，更希望Df能低於0.004。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明。任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾。因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



圖式簡單說明

第1圖為本發明之實施例使用之經煅燒(曲線a)及經改質後(曲線b)的中孔性二氧化矽之傅力葉轉換紅外線光譜圖(FTIR)。

第2圖為本發明之實施例使用之經疏水性改質之中孔性二氧化矽(MCM-41)在未經煅燒(曲線a)、經煅燒(曲線b)、經改質(曲線c)三階段時之X光繞射圖(XRD)。

第3a圖顯示本發明之實施例使用之經煅燒及經改質之中孔性二氧化矽之氮氣吸脫附，及第3b圖為其BJH孔洞分佈圖。

第4a及4b圖為發明之實施例使用之改質後中孔性二氧化矽的穿透式電子顯微圖(TEM)，分別為放大30萬及20萬倍。

第5a及5b圖為未添加二氧化矽之基板截面之掃描式電子顯微圖，分別為放大10000倍及30000倍。

第5c及5d圖為其中MCM-41占30重量%之基板截面之掃描式電子顯微圖，分別為放大10000倍及30000倍。

【符號說明】

無。



六、申請專利範圍

1. 一種中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，包括：

10至70重量份之孔徑為0.1至50nm之經疏水性改質之中孔性二氧化矽，及30至90重量份之氟系聚合物。

2. 如申請專利範圍第1項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽是表面經過化學方式疏水性改質之中孔性二氧化矽。

3. 如申請專利範圍第2項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽之表面與疏水性改質劑鍵結。

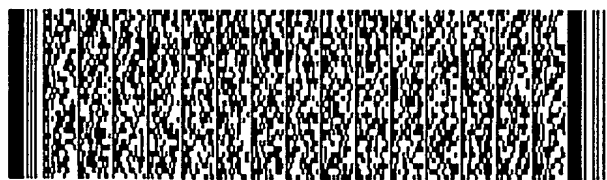
4. 如申請專利範圍第3項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該疏水性改質劑係擇自疏水性矽烷類、鹵化矽烷類、鹵烷類、及其組合所組成組群。

5. 如申請專利範圍第1項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽係表面經過物理方式疏水性改質之中孔性二氧化矽。

6. 如申請專利範圍第5項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽是經過塗覆疏水性改質劑之中孔性二氧化矽。

7. 如申請專利範圍第6項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該疏水性改質劑係擇自矽烷類、鹵化矽烷類、鹵烷類及其組合所組成組群。

8. 如申請專利範圍第7項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該矽烷類係擇自對氯甲基苯基三甲



六、申請專利範圍

氧基矽烷、胺基乙基胺基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、胺基乙基胺基丙基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、及其組合所組成組群。

9. 如申請專利範圍第1項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該氟系聚合物係擇自聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、四氟乙烯六氟丙烯共聚物、烷氧基氟乙烯共聚物(alkoxy fluoroethylene copolymer)、乙烯四氟乙烯共聚物(ethylene tetrafluoroethylene copolymer)及其組合所組成組群。

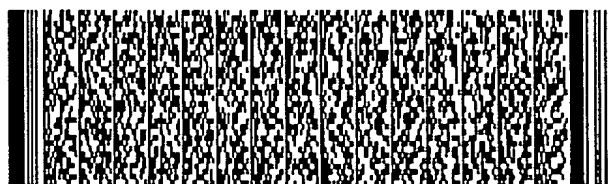
10. 如申請專利範圍第1項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽之孔洞形狀為方形或六角形。

11. 如申請專利範圍第10項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽之孔洞排列為規則排列。

12. 如申請專利範圍第10項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽之孔洞排列為不規則排列。

13. 如申請專利範圍第1項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽為顆粒狀。

14. 如申請專利範圍第1項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽為纖維狀。



六、申請專利範圍

15. 如申請專利範圍第1項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其具有5至120ppm/°C之熱膨脹係數、1.4至1.8之介電常數及0.0008至0.05之消散係數。

16. 如申請專利範圍第1至15項中任一項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其係使用於電路板基板。

17. 如申請專利範圍第16項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其係使用於高頻電路板基板。

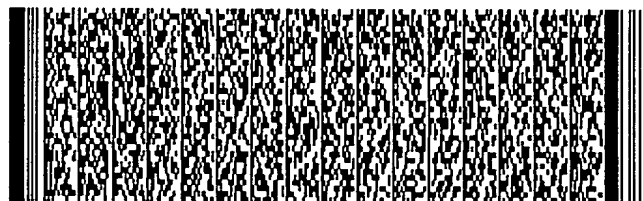
18. 一種中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，包括含量比率為可使該中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料達介電常數(Dk)<4、消散係數(Df)<0.04及熱膨脹係數(CTE<60ppm/°C)之性質之孔徑為0.1至50nm之經疏水性改質之中孔性二氧化矽及氟系聚合物。

19. 如申請專利範圍第18項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽是表面經過化學方式疏水性改質之中孔性二氧化矽。

20. 如申請專利範圍第19項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽之表面與疏水性改質劑鍵結。

21. 如申請專利範圍第20項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該疏水性改質劑係擇自疏水性矽烷類、鹵化矽烷類、鹵烷類、及其組合所組成組群。

22. 如申請專利範圍第18項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化



六、申請專利範圍

矽係表面經過物理方式疏水性改質之中孔性二氧化矽。

23. 如申請專利範圍第22項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽是經過塗覆疏水性改質劑之中孔性二氧化矽。

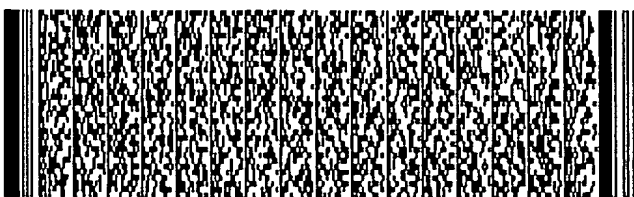
24. 如申請專利範圍第23項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該疏水性改質劑係擇自矽烷類、鹵化矽烷類、鹵烷類及其組合所組成組群。

25. 如申請專利範圍第24項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該矽烷類係擇自對氟甲基苯基三甲氧基矽烷、胺基乙基胺基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、胺基乙基胺基丙基三甲氧基矽烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷、及其組合所組成組群。

26. 如申請專利範圍第18項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該氟系聚合物係擇自聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、四氟乙烯六氟丙烯共聚物、烷氧基氟乙烯共聚物(alkoxy fluoroethylene copolymer)、乙烯四氟乙烯共聚物(ethylene tetrafluoroethylene copolymer)及其組合所組成組群。

27. 如申請專利範圍第18項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽之孔洞形狀為方形或六角形。

28. 如申請專利範圍第27項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽之孔洞排列為規則排列。



六、申請專利範圍

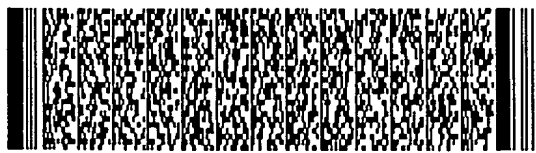
29. 如申請專利範圍第27項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽之孔洞排列為不規則排列。

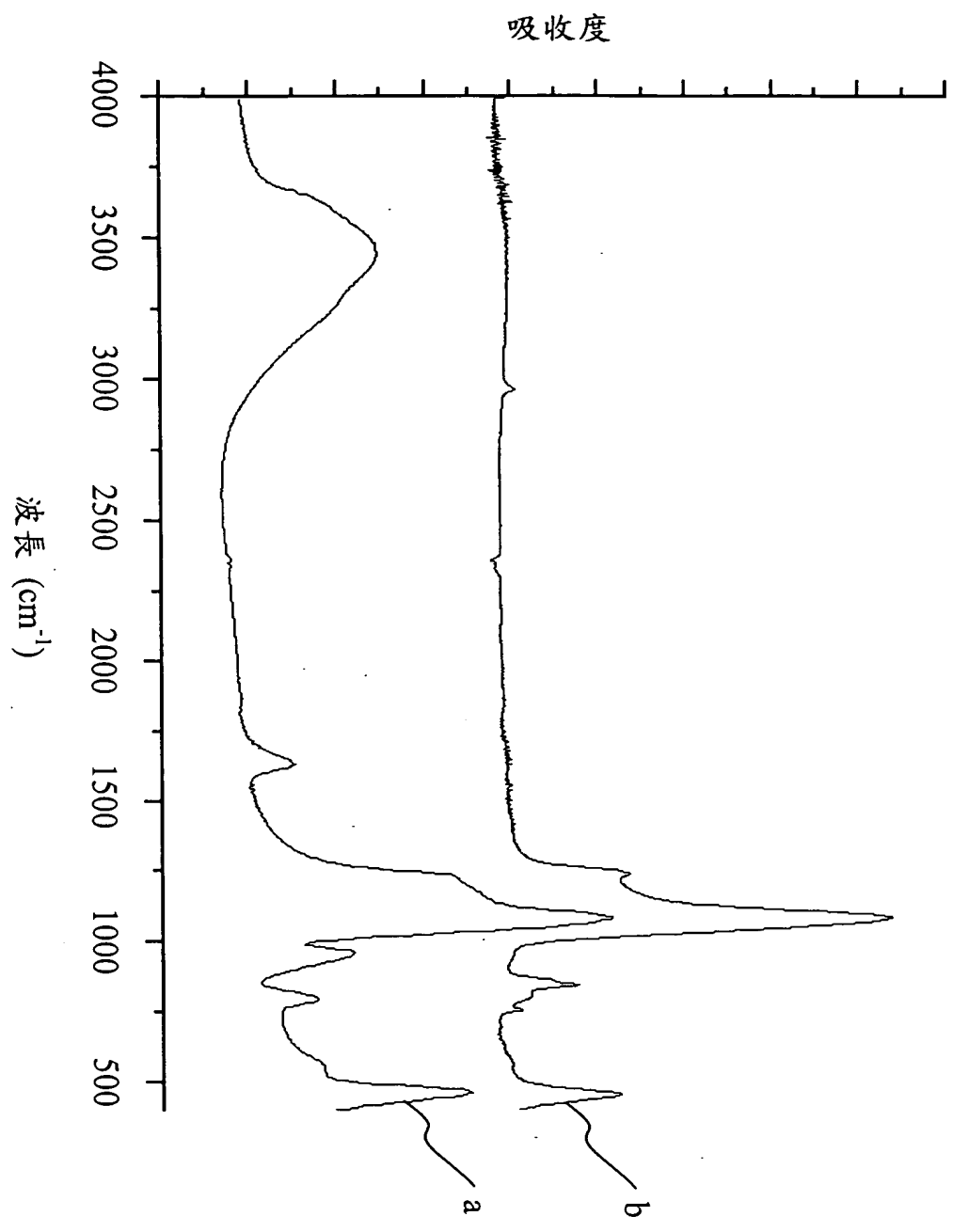
30. 如申請專利範圍第18項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽為顆粒狀。

31. 如申請專利範圍第18項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其中該經疏水性改質之中孔性二氧化矽為纖維狀。

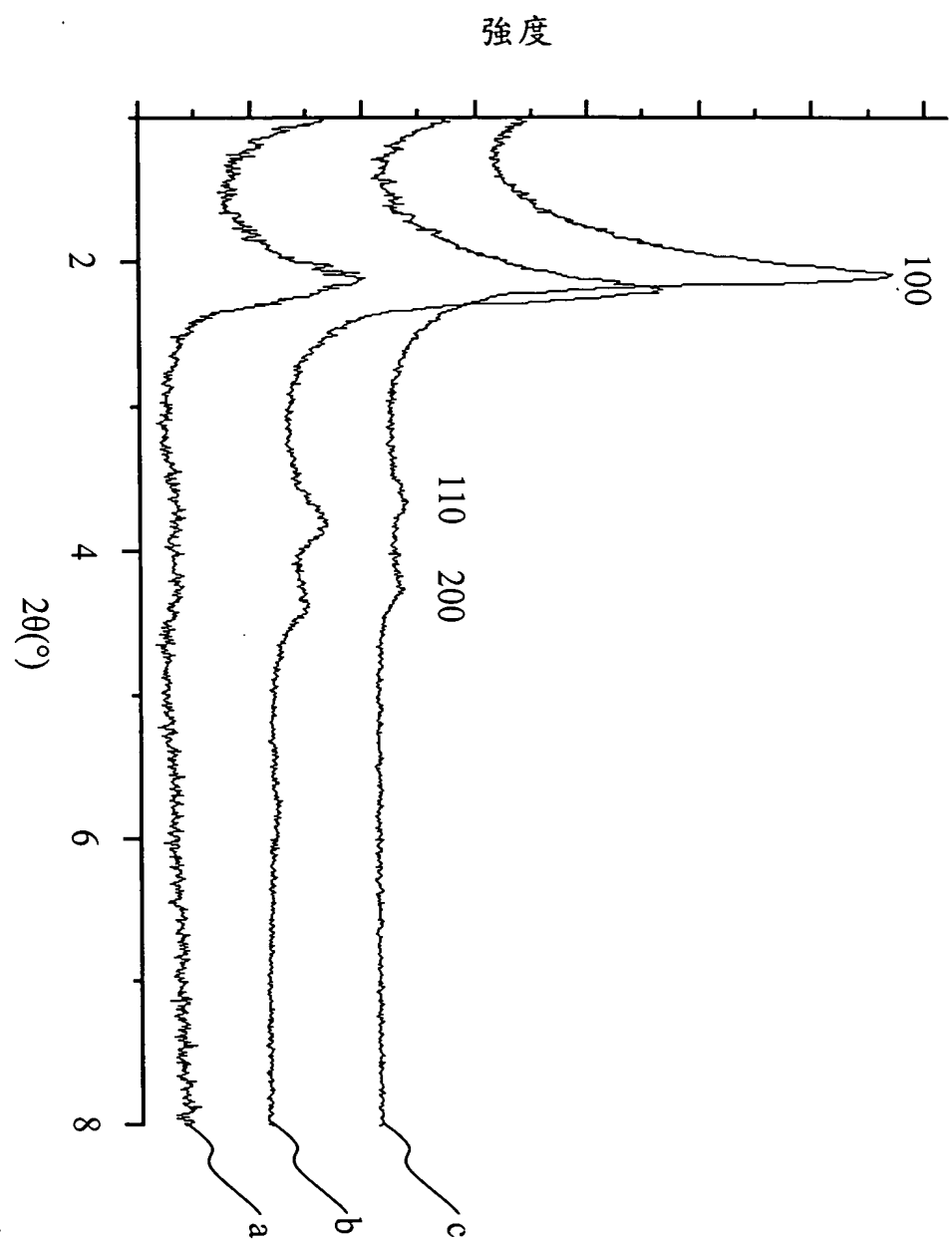
32. 如申請專利範圍第18至31項中任一項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其係使用於電路板基板。

33. 如申請專利範圍第32項所述之中孔性二氧化矽/氟系聚合物複合材料，其係使用於高頻電路板基板。

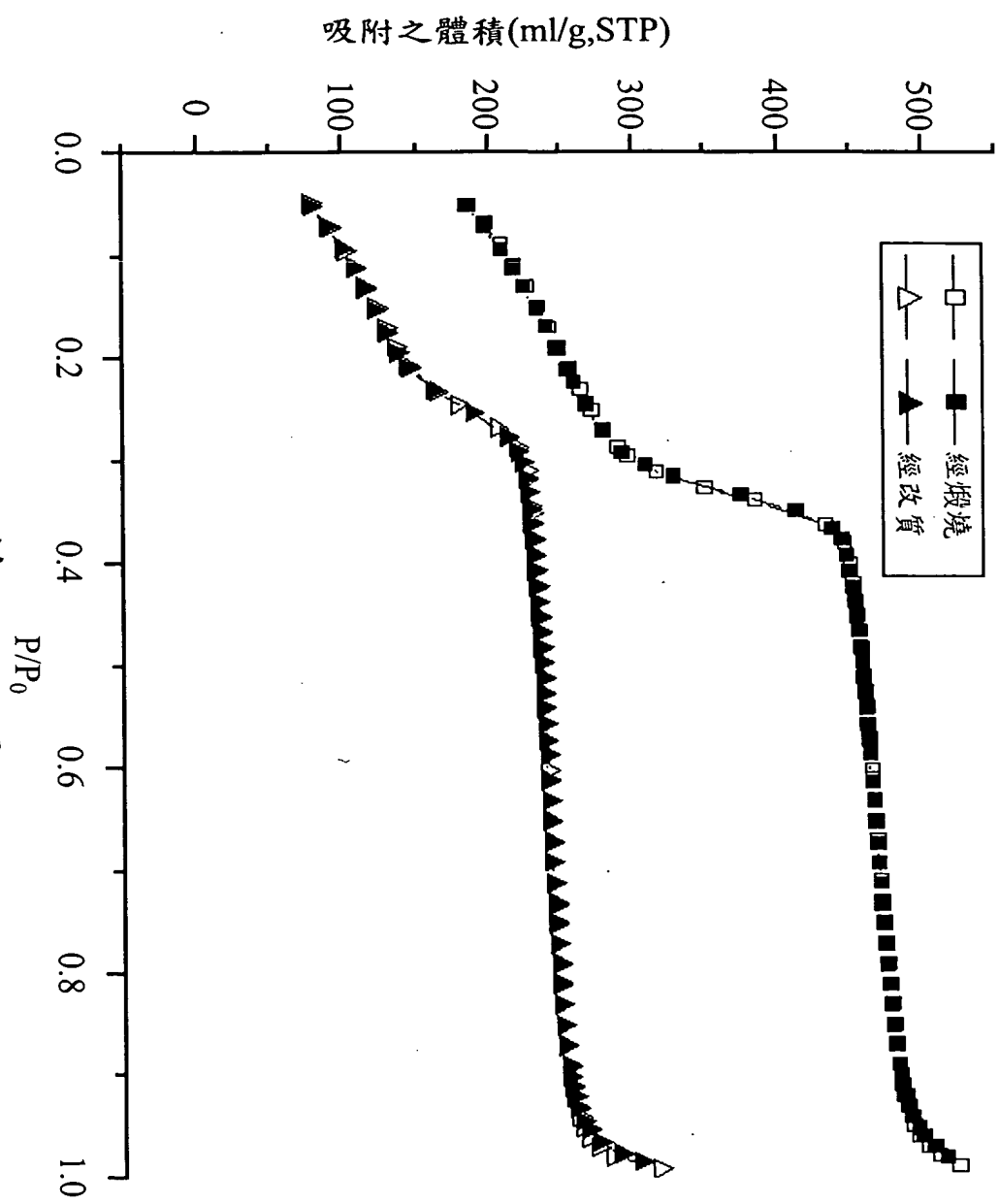




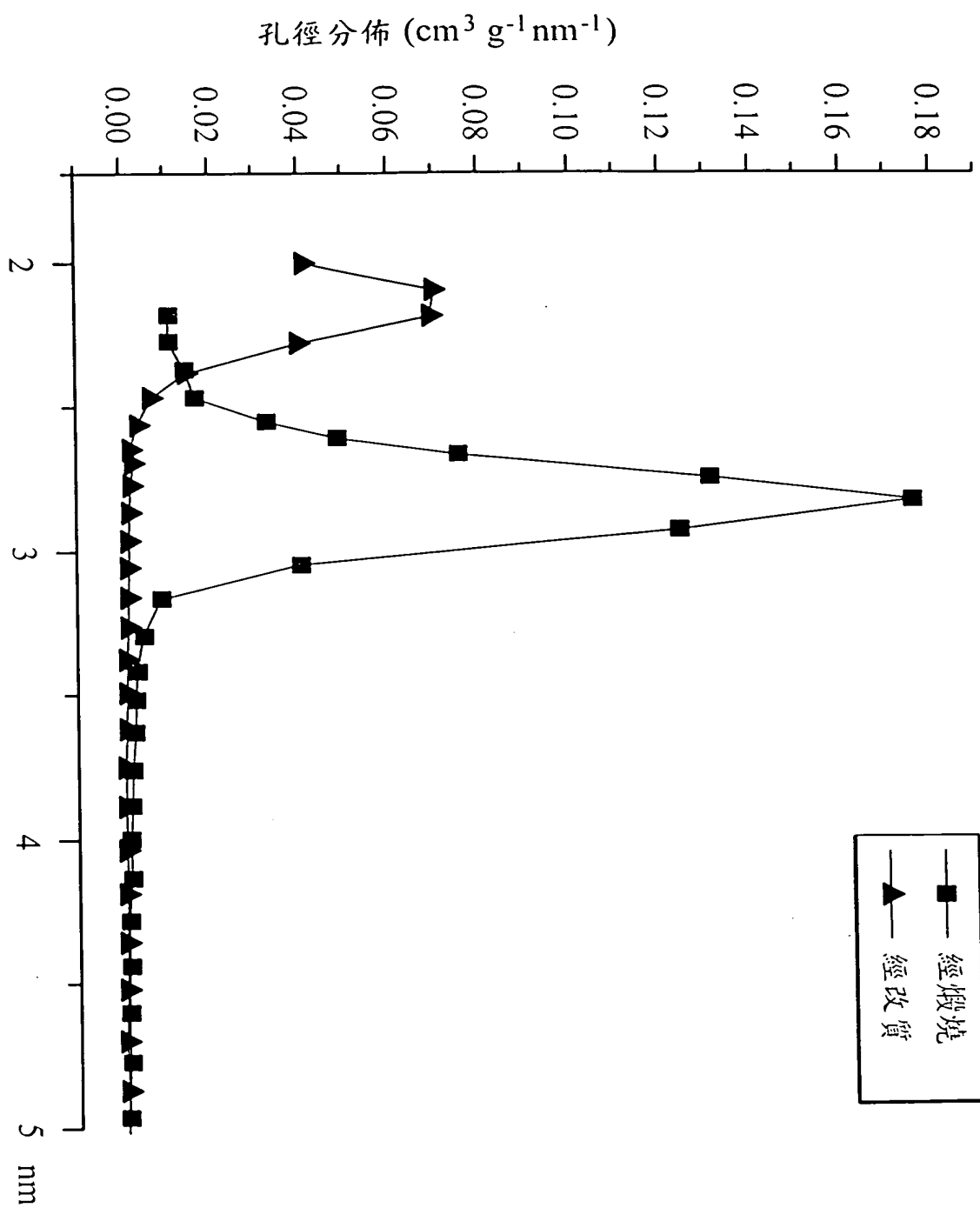
第 1 圖



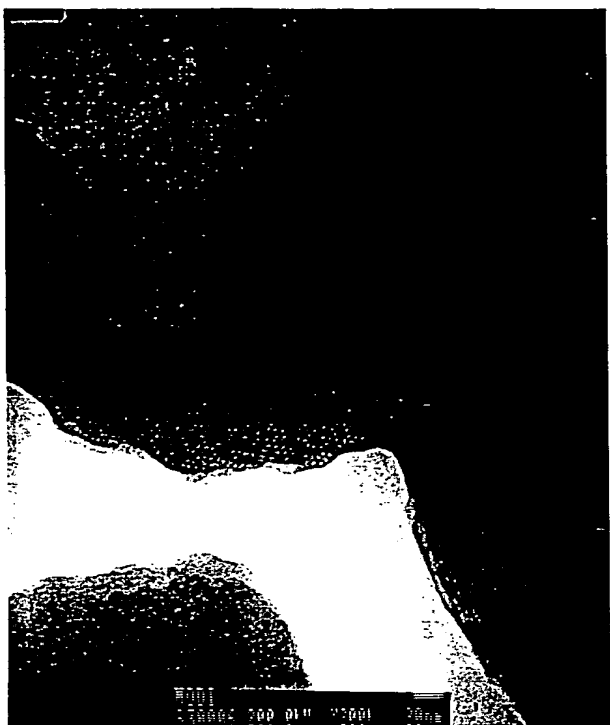
第 2 圖



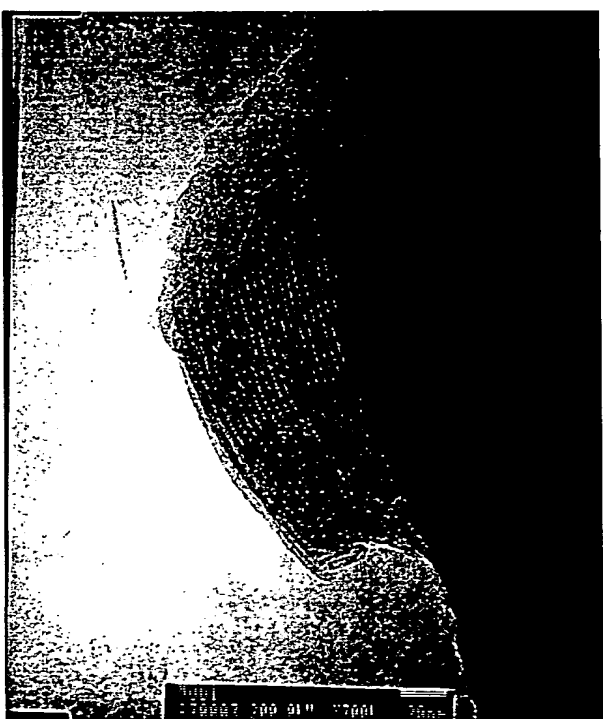
第 3a 圖



第 3b 圖



第 4b 圖



第 4a 圖



第 5b 圖



第 5a 圖

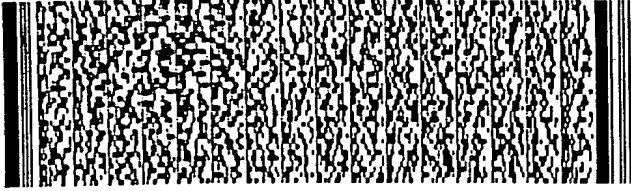


第 5d 圖

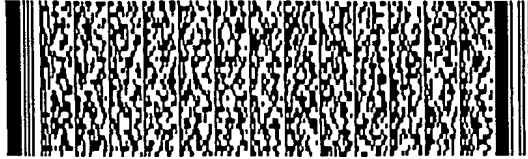


第 5c 圖

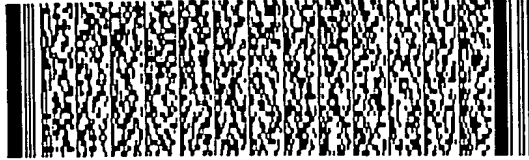
第 1/22 頁



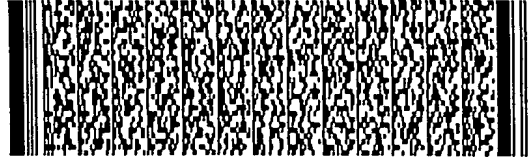
第 2/22 頁



第 2/22 頁



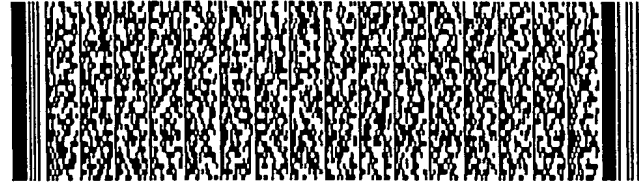
第 3/22 頁



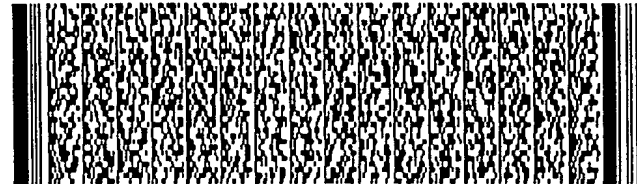
第 4/22 頁



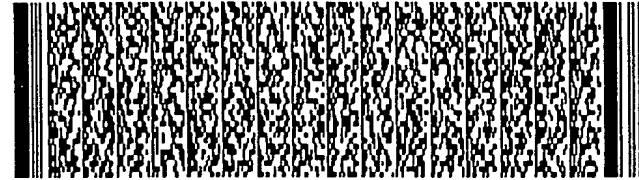
第 5/22 頁



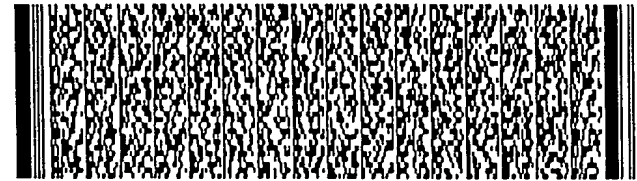
第 5/22 頁



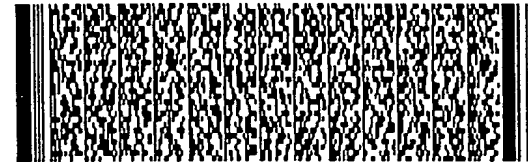
第 6/22 頁



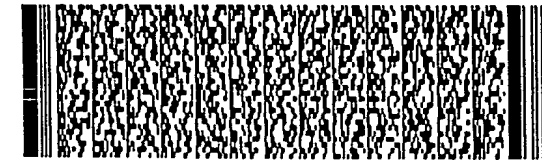
第 6/22 頁



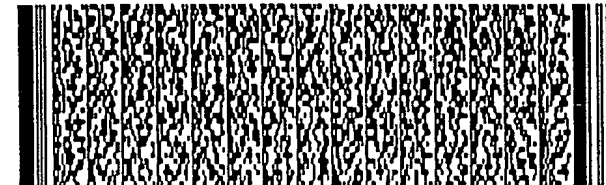
第 7/22 頁



第 7/22 頁



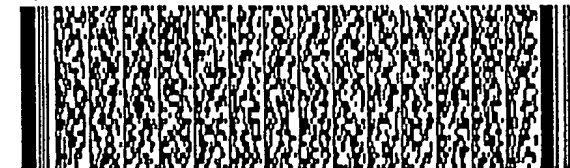
第 8/22 頁



第 8/22 頁



第 9/22 頁



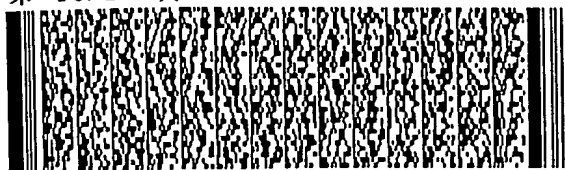
第 9/22 頁



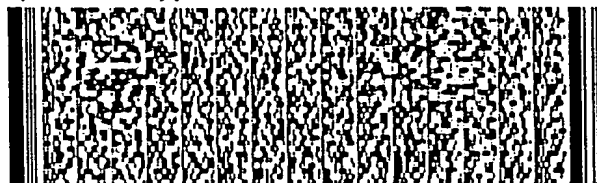
第 10/22 頁



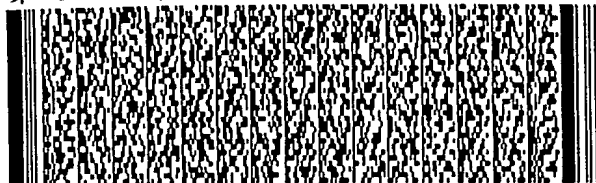
第 10/22 頁



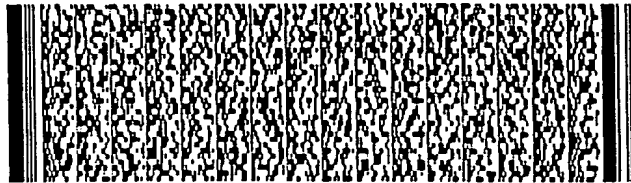
第 11/22 頁



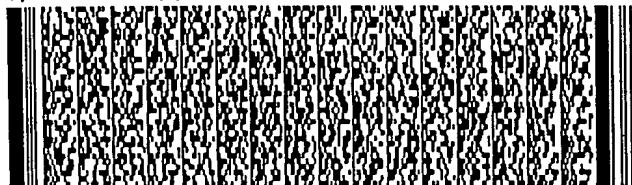
第 11/22 頁



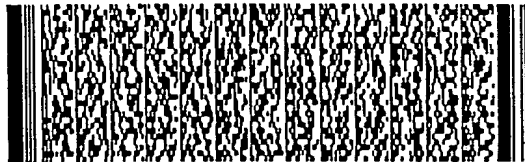
第 12/22 頁



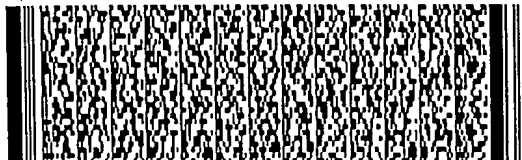
第 12/22 頁



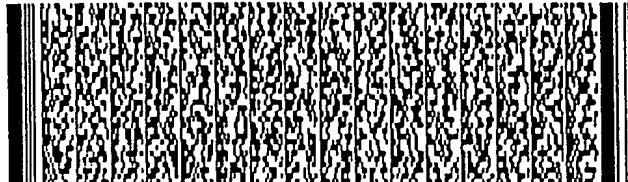
第 13/22 頁



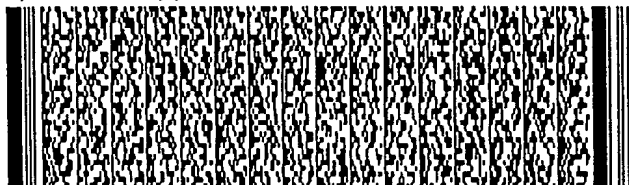
第 13/22 頁



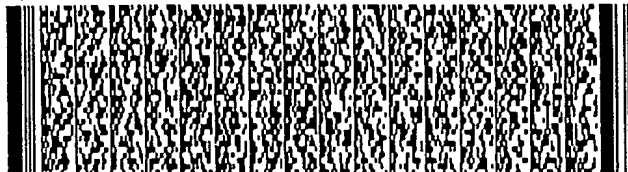
第 14/22 頁



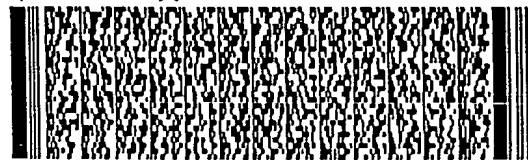
第 14/22 頁



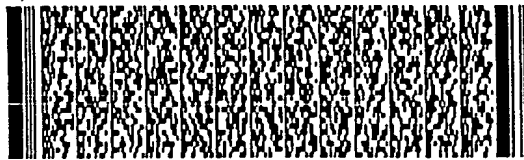
第 15/22 頁



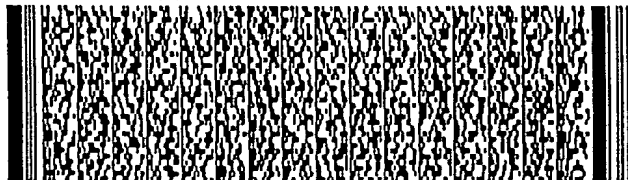
第 16/22 頁



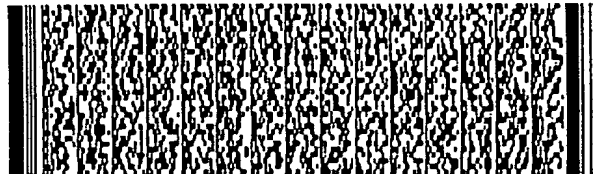
第 16/22 頁



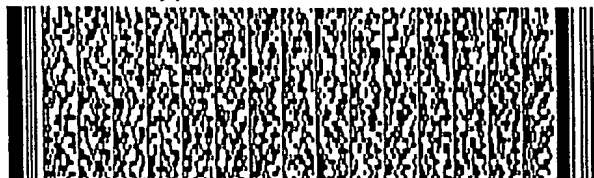
第 17/22 頁



第 18/22 頁



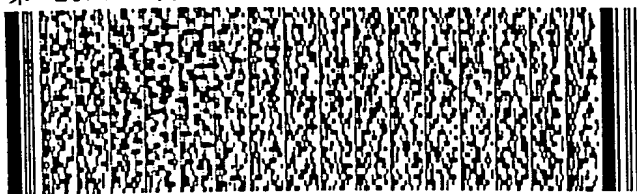
第 19/22 頁



第 20/22 頁



第 21/22 頁



第 22/22 頁

